

II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-9302

AJ-1
#7

(43) 公開日 平成6年(1994)1月18日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| A 0 1 N 25/04 | 1 0 2 | 7457-4H | | |
| 25/30 | | 7457-4H | | |
| 59/20 | Z | 8517-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平3-146554 | (71) 出願人 | 000242002 北興化学工業株式会社 東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)5月23日 | (72) 発明者 | 鍋谷 佳彦 神奈川県平塚市真田656-4 |
| | | (72) 発明者 | 米村 伸二 神奈川県厚木市岡田1701番地-3 厚木岡田団地11号棟205号 |

(54) 【発明の名称】 水懸濁状農薬製剤

(57) 【要約】

【目的】 水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農薬有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる長期保存後の再分散性の優れた水懸濁状農薬製剤を提供することを目的とする。

【構成】 水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農薬有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる水懸濁状農薬製剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項】 水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農業有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる水懸濁状農業製剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【産業上の利用分野】 本発明は、水懸濁状農業製剤に関し、さらに詳しくは長期保存後の製剤物理性として沈降物の再分散性に優れた水懸濁状農業製剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 農業有効成分を水に懸濁分散させた水懸濁状農業製剤についていくつか知られている。

【0003】 例えば、疎水性固体農業を水または親水性媒質中で湿式粉碎し、親水性極微細粒子として媒質中に懸濁させる方法（特公昭46-20519号公報）、水に難溶な固体農業または水に難溶な固体農業と水溶性固体農業とを同時に含む系と、界面活性剤、水溶性高分子および水とからなり、製剤粘度が20℃で200～500cPとした懸濁状農業（特公昭58-2440号公報）、水または有機溶剤に不溶または難溶な農業原体、界面活性剤、キサンタンガム、水とからなる懸濁状農業（特開昭57-58601号公報）、水を主体としてこれに有機溶媒を配合した溶媒に、50重量%以下の常温で固体の水難溶性農業原体、芳香族スルホン酸ホリマリン縮合物塩、乳化剤およびヘテロポリサッカライドを懸濁させた水中懸濁型農業製剤（特開昭58-124702号公報）、0.5μ以下の粒子径を有する粒子が50重量%以上である微粒子化殺生剤、不飽和カルボン酸およびその誘導体からなる単量体の重合物を粒子成長抑制剤として含有する水性懸濁状殺生剤組成物（特開昭62-126101号公報）などがある。

【0004】 一方、本発明で農業有効成分として用いる塩基性塩化銅は、ジャガイモ、トマト、ナスの疫病、キュウリの斑点細菌病、炭そ病、タマネギ、ハクサイ、ダイコンの軟腐病、カンキツのそうか病、かいよう病、黒点病、ナシの黒斑病、ブドウの晩腐病などの各種病害に対し、殺菌剤として古くから用いられている。また、銅を含有する農業製剤の作物に対する薬害軽減剤として水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムを添加する方法（特開昭56-79601号公報）が知られている。しかしながら、塩基性塩化銅を農業有効成分として含有する水懸濁状農業製剤については知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 水懸濁状農業は、媒質として水を使うので、有機溶媒を用いる乳剤等に比べて安全性、経済性などの点で優れている。しかしながら、農業有効成分として塩基性塩化銅を水懸濁状農業に製剤化した場合、有効成分の比重が大きいことから、貯蔵中

2

に有効成分が沈降し、しかも沈降物がハードケーキング層を形成するため、容易に再分散しないなどの問題がある。そこで有効成分の沈降を抑える方法として、前記したごとくキサンタンガムなどの水溶性高分子を添加して製剤粘度を高くする方法が知られている。しかし、この場合でも例えば25℃において3000mPa・s以上の高粘度にしないと、有効成分の沈降を完全に抑えることはできない。しかも3000mPa・s以上の粘度になると、使用時に容器からの薬剤の吐出が困難になるなど、取り扱いが極端に悪くなり実用的ではない。

【0006】

【発明の構成】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農業有効成分として塩基性塩化銅を均一に混合することにより、農業有効成分としての塩基性塩化銅が保存中に沈降しても容器を手でふるだけで容易に再分散することを見いだした。

【0007】 したがって、本発明の要旨とするところは、水にポリカルボン酸系界面活性剤を溶解し、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの少なくとも一種以上と農業有効成分として塩基性塩化銅を混合してなる水懸濁状農業製剤にある。

【0008】 本発明の農業有効成分である塩基性塩化銅の製剤中への添加量は特に限定されるものではないが、使用時の簡便性、経済性の面から塩基性塩化銅として5～60部が好ましい。

【0009】 本発明で用いるポリカルボン酸系界面活性剤としては、次の(1)～(5)に示されるものがあげられ、これらの分子量は通常3000～60000である。

【0010】 (1) イソブチレンまたはジイソブチレンと無水マレイン酸との共重合物

(2) 無水マレイン酸とスチレンの共重合物

(3) アクリル酸重合物

(4) 無水マレイン酸とアクリル酸との共重合物およびこれらのアルカリ金属、アミン、アンモニアとの塩

(5) イタコン酸とアクリル酸との共重合物およびこれらのアルカリ金属、アミン、アンモニアとの塩

【0011】 これらのポリカルボン酸系界面活性剤の一種または二種以上を併用しても何ら問題はない。これらの界面活性剤は合成して使用すればよいが市販のものをを用いてもよい。

【0012】 本発明に使用されるポリカルボン酸系界面活性剤の添加量は、農業有効成分の含有量によって適宜変えればよく、通常製剤中0.1重量%以上が用いられるが、好ましくは0.2～5重量%である。

【0013】 本発明の水懸濁状農業製剤には一般に用い

られる界面活性剤を併用しても何ら問題はない。その界面活性剤とは、例えばアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などがある。アニオン性界面活性剤としては、例えばリグニンスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルアリルフォスフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルサルフェート、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェートなどがあり、ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルポリマー、ポリオキシアルキレングリコールなどがあるが、これらに限定されるものではなく、これらの単独あるいは二種以上を併用しても何ら問題はない。

【0014】本発明の水懸濁状農薬製剤中への炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムの添加量は、塩基性塩化銅の含有量によって適宜変え得るが、好ましくは塩基性塩化銅の1重量部に対して0.05~2.0重量部の範囲である。

【0015】本発明の水懸濁状農薬製剤を得るための補助剤としては、粘度調整剤、防腐防ばい剤、凍結防止剤、消泡剤、農薬有効成分の安定化剤などが使用できる。

【0016】粘度調整剤としては、例えばキサンタンガム、グアーガム、トラガントガム、アラビアガム、カゼイン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルスターチナトリウム塩、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸とその誘導体、コロイド性含水ケイ酸マグネシウム、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム・マグネシウムなどがあるが、これらに限定されるものではなく、これらの単独あるいは二種以上を配合して使用することもできる。

【0017】防腐防ばい剤としては例えばp-クロロ-m-キシレノール、p-クロロ-m-クレゾール、p-オキシ安息香酸ブチル、ソルビタン酸、ソルビン酸カリウムなどがあり、これらを単独あるいは二種以上を併用することができる。

【0018】凍結防止剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メタノールなどがあるが、これらに限定されるものではなく、これらの一種または、二種以上を併用しても何ら問題は

ない。

【0019】消泡剤としては、一般に用いられているシリコン系、脂肪酸系、鉱物油系のものが用いられるが、これらに限定されたものではない。

【0020】農薬有効成分の安定化剤として、酸化防止剤、紫外線防止剤などを併用してもよい。

【0021】

【作用】本発明において塩基性塩化銅は農薬有効成分であり、ポリカルボン酸系界面活性剤は、塩基性塩化銅および炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムを水に分散させる作用と、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムとともに製剤の長期保存後の製剤物理性、とくに沈降物の再分性を良好ならしめる作用を有し、水はその分散媒である。

【0022】

【実施例】

製剤化の方法

本発明の水懸濁状農薬製剤を調製するには、何ら特別な方法、装置を必要とせず、通常の水懸濁状製剤を製造する方法でよい。例えば、ポリカルボン酸系界面活性剤を溶かした水に、塩基性塩化銅と炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムの一種を加え、ホモキサー（日本特殊機化工業株式会社製）にて5000rpmで約20分攪拌混合し、さらにキサンタンガムを加えてスリーワンモーター（富士フィルム株式会社製）にて攪拌混合すると、本発明の水懸濁状農薬製剤を得ることができる。

【0023】なお、農薬有効成分および炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムは使用に先立って、Jet-O-mizer（セイシン企業株式会社製）などにより乾式粉碎するか、ダイノミル〔ウィリー エー バッコーフェン (willy A. Bachofen) 社製〕などを用いて湿式粉碎してあらかじめ平均粒子径を0.5~4μm程度に微粉碎したものをを用いることが好ましい。

【0024】また、界面活性剤を溶解した所定量の水に塩基性塩化銅と炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムの一種、粘度調整剤、さらに必要があればその他補助剤を加え、スリーワンモーターにて均一に混合した後、ダイノミル等の湿式粉碎機にて微粉碎して本発明の水懸濁状農薬製剤を得ることもできる。

【0025】本発明においては、農薬有効成分として塩基性塩化銅の単独使用のほか農薬有効成分と二種以上の混合剤にしても何ら問題はない。その他の農薬有効成分には、殺虫剤では、例えばアセフェート、ベルメトリン、NAC、フェンプロパトリンなどがあり、殺菌剤ではカスガマイシン、ストレプトマイシン、オキサジキシルなどがあるが、これらに限定されたものではない。

【0026】なお、これらの農薬名は「農薬ハンドブック 1989年版」(社団法人 日本植物防疫協会発行)に記載の一般名である。

【0027】次に実施例をあげて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0028】なお、実施例中の部は、すべて重量部を示す。

【0029】実施例1

水 28.6部にポリカルボン酸系界面活性剤(無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体のナトリウム塩、分子量6000)3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.2部とエチレングリコール 3部を溶解し、予め乾式粉碎機にて平均粒子径3 μ mに粉碎した塩基性塩化銅 45部(Cuとして25部)と炭酸カルシウム 20部、p-クロロ-m-キシレノール 0.1部を加え、ホモミキサーにて5000rpmで20分間攪拌混合した後、キサンタンガム0.1%を加え、スリーワンモーターにて攪拌混合し、均一な水懸濁状農薬を得る。

【0030】実施例2

水 22.55部にポリカルボン酸系界面活性剤(無水マレイン酸とジイソブチレンの共重合体のナトリウム塩、分子量6000)4部、およびエチレングリコール 3部を溶解し、塩基性塩化銅 45部、塩基性炭酸マグネシウム 25部、p-クロロ-m-キシレノール 0.1部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム 0.3部、キサンタンガム 0.05部を加え、スリーワンモーターにて均一に混合した後、ダイノミルにて平均粒子径約1 μ mに湿式粉碎し、均一な水懸濁状農薬を得る。

【0031】

【比較例】

比較例1

水 48.6部にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.2部およびエチレングリコール 3部を溶解し、あらかじめ乾式粉碎にて平均粒子径3 μ mに微粉碎した塩基性塩化銅45部(Cuとして25部)とp-クロロ-m-キシレノール 0.1部を加え、ホモミキサーにて5000rpm20分間攪拌した後、キサンタンガム 0.1部を加え、スリーワンモーターにて攪拌混合し、均一な水懸濁状農薬を得る。

【0032】比較例2

比較例1に、炭酸カルシウム20部を加え、比較例1の水の量を28.6部として均一な水懸濁状農薬を得る。

【0033】比較例3

水47.4部にポリカルボン酸系界面活性剤(無水マレイン酸とジイソブチレンの共重合体、分子量6000)3部、 β -ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩1部およびエチレングリコール3部を溶解し、塩基性塩化銅45部(Cuとして25部)、p-クロロ-m-キシレノール0.1部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム0.5部を加え、スリーワンモーターにて平均粒子径1 μ mに湿式粉碎し、均一な水懸濁状農薬を得る。

【0034】

【試験例】次に本発明の有用性を実証するために試験例を挙げる。

試験例1 粘度

粘度測定はB型粘度計(東京計器株式会社製)を用いて測定した。条件は、ローターNo.2を用い、ローター回転数12rpmで液温25℃とした。その結果は表1のとおりである。

【0035】試験例2 沈降性試験

500ml容量のポリ瓶に水懸濁状農薬製剤を450ml入れ、50℃で3か月間静置後、沈降層と全層の高さをそれぞれ測定し、容器底の分散質の沈降状態を下記により算出した。

【0036】

【数1】沈降性(%) = [沈降層の高さ(cm) ÷ 全層の高さ(cm)] × 100

その結果は表1のとおりである。

【0037】試験例3 再分散性試験

500ml容量のポリ瓶に水懸濁状製剤を450ml入れ、50℃で3か月間静置後、容器の倒立をくり返し、沈降物が完全に分散するまでの回数を求め、下記のA~Cの基準により評価した。

【0038】A: 倒立10回以下で分散

B: 倒立11~99回で分散

C: 倒立100回以上で分散

その結果は表1のとおりである。

【0039】

【表1】

| No | 有効成分 (部) | ポリカルバネン誘導体活性剤 (部) | 打はね効果面 活性剤の分子量 | (部) | 粘度調整剤 (部) | 物理性 | |
|----|-----------|-------------------------------|-------------------|--------------|-----------------|------------------------|--------------|
| | | | | | | 50℃時粘度 25℃ mPa.s | 50℃時分散性 % |
| 1 | 塩基性塩化銅 45 | 無水マレイン酸とイソフタレンの共重合体のナトリウム塩 8 | 6000 | 炭酸ナトリウム 3 | キサンタンガム | 500 | 10 |
| 2 | 塩基性塩化銅 45 | 無水マレイン酸とアクリル酸の共重合体のナトリウム塩 4 | 9000 | 炭酸ナトリウム 10 | グアーガム | 800 | 25 |
| 3 | 塩基性塩化銅 45 | 無水マレイン酸とジイソフタレンの共重合体のナトリウム塩 3 | 8000 | 炭酸ナトリウム 27 | コロイド性水キイ酸アルミニウム | 750 | 28 |
| 4 | 塩基性塩化銅 45 | POEノニルフェニルエーテル 0.2 | 5 | 炭酸ナトリウム 10 | コロイド性水キイ酸アルミニウム | 700 | 25 |
| 5 | 塩基性塩化銅 45 | アクリル酸とスチレンの共重合体のナトリウム塩 8 | 8 | 炭酸ナトリウム 20 | キサンタンガム | 800 | 24 |
| 6 | 塩基性塩化銅 45 | アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.8 | 4 | 炭酸ナトリウム 25 | コロイド性水キイ酸アルミニウム | 750 | 25 |
| 7 | 塩基性塩化銅 45 | 無水マレイン酸とイソフタレンの共重合体のナトリウム塩 5 | 6000 | 炭酸ナトリウム 5 | キサンタンガム | 500 | 18 |
| 8 | 塩基性塩化銅 45 | 無水マレイン酸とイソフタレンの共重合体のナトリウム塩 3 | 6000 | 炭酸ナトリウム 20 | コロイド性水キイ酸アルミニウム | 850 | 25 |
| 9 | 塩基性塩化銅 20 | アクリル酸とスチレンの共重合体のナトリウム塩 1 | 8 | 炭酸ナトリウム 20 | キサンタンガム | 800 | 19 |
| 10 | 塩基性塩化銅 10 | 無水マレイン酸とアクリル酸の共重合体のナトリウム塩 4 | 8000 | 炭酸ナトリウム 20 | キサンタンガム | 850 | 18 |
| 11 | カスガイソ 45 | 無水マレイン酸とアクリル酸の共重合体のナトリウム塩 4 | 8000 | 炭酸ナトリウム 10 | キサンタンガム | 850 | 26 |
| 12 | 塩基性塩化銅 45 | 無水マレイン酸とイソフタレンの共重合体のナトリウム塩 5 | 6000 | 炭酸ナトリウム 10 | キサンタンガム | 780 | 19 |
| 13 | 塩基性塩化銅 45 | アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 | 3 | 炭酸ナトリウム 0.1 | キサンタンガム | 500 | 25 |
| 14 | 塩基性塩化銅 45 | アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 | 3 | 炭酸ナトリウム 0.5 | キサンタンガム | 1900 | 18 |
| 15 | 塩基性塩化銅 45 | アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 | 3 | 炭酸ナトリウム 0.1 | キサンタンガム | 830 | 20 |
| 16 | 塩基性塩化銅 45 | リグニンスルホン酸ナトリウム 2 | 2 | 炭酸ナトリウム 0.05 | キサンタンガム | 800 | 23 |
| 17 | 塩基性塩化銅 45 | POEノニルフェニルエーテル 1 | 1 | 炭酸ナトリウム 0.3 | コロイド性水キイ酸アルミニウム | 2100 | 19 |
| 18 | 塩基性塩化銅 45 | 無水マレイン酸とイソフタレンの共重合体のナトリウム塩 8 | 8 | 炭酸ナトリウム 0.4 | コロイド性水キイ酸アルミニウム | 450 | 85 |
| 19 | 塩基性塩化銅 45 | アクリル酸とスチレンの共重合体のナトリウム塩 1 | 1 | 炭酸ナトリウム 0.3 | キサンタンガム | 1850 | 18 |

【0040】

【発明の効果】本発明の水懸濁状農業製剤を実施すると、次のような作用効果がもたらされる。

【0041】すなわち、第1に、製剤の貯蔵中に生じた沈降物に対し、良好な再分散性が得られる。第2に、水をベースとした製剤であることより、発火性、引火性等の危険性が少なく、人体に対する刺激性、塗装汚染、

40 臭気などの環境衛生におよぼす問題などが改善される。

第3に、懸濁液の再分散性がよく均一な散布液となるので、それを使用すると、高い病害防除活性を示すとともに農作物には薬害を与えない。

【0042】したがって、本発明は農業有効成分として塩基性塩化銅を含有する水懸濁状製剤の新規な製剤化技術として有用である。